

PRODUCTION OF DEXTRIN

Patent number: JP10215893
Publication date: 1998-08-18
Inventor: NIIMI MASAHIRO; NIIMI FUMIE
Applicant: NIIMI MASAHIRO;; NIIMI FUMIE
Classification:
- international: C12P19/14
- european:
Application number: JP19970038609 19970207
Priority number(s): JP19970038609 19970207

Report a data error here

Abstract of JP10215893

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a dextrin with easiness for performance of filtration and deionization, in high yield and with economical advantages, as compared with conventional production methods. **SOLUTION:** This method comprises addition of water to corn starch to make its slurry having a solid concentration of 5-30wt.%, adjustment, with addition of calcium hydroxide, of the slurry to pH 9.5-12.4 under homogenous mixing, heating at 95-150 deg.C followed by neutralization, and finally, enzymatic liquefaction to obtain a low-viscosity dextrin liquid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-215893

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 1 2 P 19/14

C 1 2 P 19/14

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-38609

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月7日

(71) 出願人 593160116

新見 匡弘

茨城県牛久市南3丁目24番6号

(71) 出願人 597025264

新見 文江

茨城県牛久市南3丁目24番6号

(72) 発明者 新見 匡弘

茨城県牛久市南三丁目24番6号

(72) 発明者 新見 文江

茨城県牛久市南三丁目24番6号

(74) 代理人 弁理士 太田 恵一

(54) 【発明の名称】 デキストリンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の製造方法に比較してろ過や脱イオンの操作の実施が容易であり、且つ歩留まりが高く、経済的に有利なデキストリンの製造方法を提供する。

【解決手段】 トウモロコシ澱粉に水を加えて固形分濃度5～30重量%のスラリーとし、均一に混合しながら水酸化カルシウムを加えてpH9.5～12.4に調節して温度95～150℃で加熱し、中和した後に、酵素液化し、粘度の低い液化液を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 デキストリンを製造するに際し、トウモロコシ澱粉に水を加えて固形分濃度5～30重量%のスラリーとし、均一に混合しながら水酸化カルシウムを加えてpH9.5～12.4に調節して温度95～150℃で加熱し、中和した後に、酵素液化工程を経由することを特徴とするデキストリンの製造方法。

【請求項2】 加熱を5～60分間実施し、酵素液化工程を基質固形分1gあたり1～20国際単位(IU)の耐熱液化酵素を用いて温度90～105℃でDE(デキストロース当量)1.5～15まで実施する請求項1記載のデキストリンの製造方法。

【請求項3】 デキストリンを製造するに際し、トウモロコシ澱粉に水を加えて固形分濃度5～25重量%のスラリーとし、均一に混合しながら水酸化カルシウムを加えてpH10～12に調節して温度105～135℃で5～60分間加熱し、中和した後に、耐熱液化酵素を加えて温度90～98℃でDE2～10まで液化し、pH4以下で酵素を失活させた後、脱色工程、脱イオン工程、濃縮工程を経由することを特徴とするデキストリンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

【0002】本発明は、澱粉からデキストリンを製造する方法に関する。

【0003】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

【0004】デキストリンとは、一般に、澱粉を酸やアミラーゼ等で加水分解して得られる種々の重合度の分解生成物の混合物の総称であり、多くは特別な構造上の特徴を持たず、分子量も一定のものではない。

【0005】一般に、ヨウ素澱粉反応での呈色の程度によって、アミロデキストリン(青色)、エリトロデキストリン(赤色)、アクロデキストリン(呈色しない)、マルトデキストリン(呈色しない)などに区別される。

【0006】近年、これらのデキストリンの性質の中でも、低甘味、保水性、適度な粘性や、食品への弾力賦与、揚げ物等に用いた場合のサクサクした食感の賦与等に注目して利用が増大している。

【0007】従来のデキストリンの製造方法としては、①特開昭48-67447号公報に紹介されているような、澱粉を固形分濃度10～30重量%程度にして酸又は酵素でDE(デキストロース当量、ブドウ糖の還元力を100としたときの試料の還元力の割合を表す。)5～15まで加水分解して液化液を調製し、これを活性炭での脱色、ろ過、イオン交換樹脂での脱イオンを経た後乾燥し、更に170～300℃で5分～3時間加熱処理してデキストリンを得る方法、②特公昭52-46290号公報に紹介されているような、澱粉にβ-アミラー

ゼを作用させて主としてマルトースとβ-リミットデキストリンからなる糖化液を生成させ、その糖化液をOH型アニオン交換樹脂でクロマト分離して、高純度のマルトースとβ-リミットデキストリンとを製造する方法、③特開昭61-205494号公報に紹介されているような、澱粉にα-アミラーゼをDE25程度になるまで作用させて分岐デキストリン類と直鎖オリゴ糖類からなる糖化液を生成させ、ついで得られる糖化液をゲル型のイオン交換樹脂に接触させることによって分岐デキストリン類と直鎖オリゴ糖類を選択分別する方法などがあった。

【0008】しかし、従来のデキストリンの製造方法には数多くの課題が残されていたのである。例えば、前記①の方法には、製造工程中の脱色後にろ過工程が必要であるが、最近のユーザーが望む低DEの製品を得ようとすると極端に粘度が高くなってしまい、経済的な濃度でのろ過が困難であった。また、脱イオンの際にイオン交換樹脂の表面に皮膜を形成する現象が発生し、極めて短時間のうちにイオン交換樹脂が脱イオン機能を失うという課題もあり、且つ、この方法で得られた製品は水に溶解したときに濃い黄色乃至茶色を呈するので用途が限定されるという課題もあった。

【0009】また、前記②や③の方法には、イオン交換樹脂により成分をデキストリン画分とオリゴ糖画分とにクロマト分離する際に極めて低い濃度での実施が要求されるので、その後の製品化の際に濃縮費用が嵩むという課題があり、また、クロマト分離の際に分離精度が高くないので分離しきれないデキストリン成分がオリゴ糖画分中に入り込んでしまいデキストリンの回収率が低いという課題もあったのである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

【0011】前記課題を解決するため、本発明者等はデキストリンの製造方法を鋭意研究した結果、トウモロコシ澱粉のスラリーに水酸化カルシウムを加えてpH9.5～12.4に調節して加熱し、中和した後に、酵素液化工程を経由することにより、著しく短く簡便な方法で、食品工業用途に適した、種々の優れた性質を備えたデキストリンを調製することに成功し、本発明を完成するに至った。

【0012】第一の本発明は、デキストリンを製造するに際し、トウモロコシ澱粉に水を加えて固形分濃度5～30重量%のスラリーとし、均一に混合しながら水酸化カルシウムを加えてpH9.5～12.4に調節し、温度95～150℃で加熱し、中和した後に、酵素液化工程を経由することを特徴とするデキストリンの製造方法である。

【0013】第二の本発明は、加熱を5～60分間実施し、酵素液化工程を基質固形分1gあたり1～20単位の耐熱液化酵素を用いて温度90～105℃の範囲内で

DE（デキストロス当量）1.5～15まで実施する前記第一の発明に記載のデキストリンの製造方法である。

【0014】第三の本発明は、デキストリンを製造するに際し、トウモロコシ澱粉に水を加えて固形分濃度5～25重量%のスラリーとし、均一に混合しながら水酸化カルシウムを加えてpH10～12に調節し、温度105～135℃で5～60分間加熱し、中和した後に、耐熱液化酵素を加え、温度90～98℃でDE2～10まで液化し、pH4以下で酵素を失活させた後、脱色工

程、脱イオン工程、濃縮工程を経由することを特徴とするデキストリンの製造方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】

【0016】以下に本発明の内容を詳細に説明する。

【0017】本発明に用いる澱粉は、トウモロコシ由来の澱粉であれば有利に採用可能で、原料トウモロコシの産地や澱粉の製造方法に制約はなく、コーンスターチとして市販され、一般の澱粉糖製造用原料として用いられている程度のトウモロコシ澱粉の品質で十分である。

【0018】本発明をトウモロコシ以外の、例えば馬鈴薯やタピオカ由来の澱粉に適用した場合には、本発明中の水酸化カルシウムを加えてpHを9.5～12.4で加熱処理した後にデキストリンとその他の成分とが液中で明確に分離せず、ろ過工程の際に分離が困難になる場合があるので、それら由来の澱粉の使用は避けるべきである。

【0019】本発明を実施する際にはトウモロコシ澱粉に水を加えてスターチミルクと称されるスラリー状の混合物とするが、その際の固形分含量は5～30重量%が好ましく、5～25重量%の範囲が更に好ましい。

【0020】固形分濃度が5%未満の場合には、本発明の反応を実行することは可能であるが、設備の規模あたりの処理能力が小さくなることや後の工程で濃縮費用が嵩むことなどの経済的な理由から好ましくなく、30%を超える場合には加熱、攪拌中に粘度が極めて高くなり反応にむらができたり、本発明を実施するうえでの攪拌、移動、ろ過などの操作が極めて困難になるなどの理由からやはり好ましくない。

【0021】本発明に用いる水酸化カルシウムは、食品添加物として市販されているものの品質を備えているものであれば十分であり、その形態に制約は無く、液状、スラリー状、粉末状の何れも有利に採用することができる。

【0022】次に、前記で得られた該スラリーを均一に混合する方法としては一般に澱粉液化の際に用いられている生蒸気と該スラリーとを瞬時に混合して反応管内に滞留させるような、ジェットクッカーを用いた方法などが有利に採用可能であり、その方式も回分式、連続式の何れでもよい。

【0023】本発明の大きな特徴の一つは該澱粉スラリーのpHを9.5～12.4、更に好ましくは10～12の範囲内に調節して温度95～150℃、更に好ましくは105～130℃の範囲内で加熱することにあるが、この際のpHが9.5未満の場合には、反応が十分に進行せずに後述するような本発明の効果が十分に得られない場合があるので好ましくなく、一方、本発明では水酸化カルシウムを用いるので、pHが12.4を超える場合には他のpH調整剤が要求されることや副反応が起こることがあるなどの理由から好ましくない。

【0024】また、加熱温度は本発明の良好な効果を得るうえで95～150℃が好ましく、105～130℃が更に好ましいが、95℃未満の場合には反応が十分に進行せず、150℃を超える場合には焦げ付きや副反応が起こることがある。

【0025】本発明中の加熱後に中和する場合の中和剤は一般に澱粉糖化物を調製する際に用いられている酸が有利に採用できるが、中和後の工程を考慮すると先に用いたカルシウムを沈殿除去することが有利なので、カルシウムと結合して沈殿を生成するような酸、例えば蓚酸、硫酸、燐酸などが最も有利である。

【0026】中和するときのpHの目安としては、この後の酵素液化の際に有利なpH範囲にすることが好ましいが、好ましいpHとしては例えば α -アミラーゼが安定で且つ活性の高い範囲、即ち、pH6.0～6.9、更に好ましくはpH6.5～6.8の範囲があげられる。

【0027】次に、本発明では酵素液化工程を経由することを必須要件としているが、この際に用いる液化酵素は、一般の澱粉液化工程の際に採用されている各種 α -アミラーゼが有利に採用可能であるが、それらの中でも高い温度で使用できる耐熱液化酵素が特に有利であり、銘柄の種類としては例えば、ノボ・インダストリー社製のターマミル（登録商標）などが挙げられる。

【0028】酵素の添加量は本発明を実現するうえで必要且つ十分な量であれば任意に採用できるが、発明者の経験の範囲からは、おおよそ澱粉固形分1グラムあたり1～20国際単位（IU）程度が適切である。

【0029】酵素反応の温度は、液化酵素が酵素活性を経済的に有利な程度に発揮出来る範囲が採用されるべきであるが、好ましい温度範囲としては、80～108℃、更に好ましくは耐熱液化酵素を用いる際に更に好適な90～105℃、最も好ましくは90～98℃が挙げられる。

【0030】また、本発明の効果を得るうえで酵素液化反応をDE1.5～15、更に好ましくは2～10の範囲まで実施するが、DE1.5未満の場合は反応を所望のDEに停止させること自体が極めて困難であり、且つ、得られる酵素液化液の粘度が高いため取扱いが困難なことが多く、DE15を超える場合には、マルトース

やグルコースなどの生成量が多くなり、甘味が強くなること、粘度が低くなりすぎることなどのデキストリンとして望まれない性質が強まるため好ましくない。

【0031】本発明の酵素液化反応の後に酵素を失活させる操作が必要であるが、その方法は一般に澱粉糖化業界で用いられている方法が有利に採用可能であり、例えば、塩酸、硫酸、燐酸、砒酸などの酸を加えてpHを下げる方法、110℃程度に加熱して失活させる方法などが何れも採用できるが、これらの中でも一定の品質の製品を得るうえで、酸を加える方法が最も好ましい。

【0032】本発明の好ましい実施態様では脱色工程を経由するが、ブドウ糖や水飴などの一般的な糖化品に採用されている方法が本発明の際にも有利に適用可能であり、粒状活性炭または粉末状の活性炭を用いて回分式または連続式の方法で脱色することが最も好ましい。

【0033】粉末状の活性炭を採用する場合には脱色後にろ過工程を挿入する必要があるが、従来のデキストリンの製造方法に比べて本発明の場合はろ過工程の実施が極めて容易であり、このことは本発明を実施することにより得られる顕著な効果である。

【0034】また、ろ過工程を実施する際には、通常の糖化品の製造時に用いられる珪藻土などの適切なろ過助剤を用いてもよく、ろ布などのろ過材表面にプレコートしておいたり、活性炭と共に混合したり、前記の両方を行なうことも有利に採用することができる。

【0035】さらに、本発明の好ましい実施態様では、脱イオン工程を経由するが、この際にも一般の糖化品の製造に採用されているゼオライトや脱イオン樹脂などのイオン交換材と回分式や連続式などの方法が本発明にも有利に採用することができる。

【0036】脱イオン工程の際に採用する樹脂の組み合わせの一例を挙げれば、強酸性陽イオン交換樹脂、強塩基性陰イオン交換樹脂、弱酸性陽イオン交換樹脂、中塩基性陰イオン交換樹脂、強酸性陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交換樹脂とのモノベッドの順にイオン交換樹脂塔を通すことも有利な脱イオン法である。

【0037】この脱イオン工程の際にも、従来のデキストリンの製造方法に比べて本発明の場合は液の粘度が著しく低いことや脱イオン材の表面に粘質膜を形成せず脱イオン材の寿命を短縮しないことなどから、実施が極めて容易であり、このことも本発明を実施することにより得られる顕著な効果である。

【0038】前記の脱色、脱イオン工程で精製されたデキストリン水溶液は、本発明の好ましい実施態様では濃縮工程を経由するが、その方法については、例えば、一般に澱粉糖化製品の製造に採用されているような薄膜流下式などの比較的粘度の高い物質を濃縮する際に適切な方法であれば採用可能であり、液状の製品として流通させる場合の適切な濃度は製品のDEによって異なり、需要家の要望に沿った程度まで濃縮すればよいが、粉末品

を得ようとした場合には、濃度30～65%程度にするとう都合が良い。

【0039】また、濃縮した後、必要に応じて、例えば噴霧乾燥法等のそれ自体は公知の方法により粉末または顆粒を調製することも自由である。

【0040】以上に説明した本発明を実施することにより、従来の方法よりも、極めて容易にろ過や脱イオンなどの工程を実行することが可能になり、且つ優れた性質を有するデキストリンを得ることができる。

【0041】

【実施例】

【0042】以下に実施例を掲げて本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明の技術的範囲は、以下の例によって制限されるものではない。

【0043】尚、各例中、%は、特に断らない限り全て重量%を表すものとする。

【0044】

【実施例-1】

【0045】容積10リットルの攪拌機付き耐圧液化試験装置中に市販の澱粉〔日本食品化工(株)製、コーンスターチ〕150gを入れ、水850gを加えて混合したのち攪拌しながら試薬の水酸化カルシウムを加えてpH10.5とし、生蒸気を吹き込んで温度125℃で15分間加熱した。

【0046】次に、耐圧容器の蓋を解放し、攪拌しながら砒酸を加えてpH6.5とし、温度95℃に調節しながら市販の耐熱液化酵素〔ノボ・インダストリー社製、ターマミル(登録商標)〕750IUを添加してDE5まで液化し、pH3.9になるまで砒酸を加えて酵素を失活させ、市販の粉末活性炭1gを加えて温度50℃で20分間攪拌脱色し、更に市販の珪藻土ろ過助剤〔昭和化学株式会社製、商品名ラジオライト(登録商標)〕1gを加えてろ過し、ろ液を得た。

【0047】更に、該ろ液をイオン交換樹脂で脱イオンし、回転式薄膜式濃縮装置(東京理化学株式会社製、ロータリーエバポレーター、N-1N型)で濃度30%まで濃縮し、無色で澄明なデキストリン水溶液480gを得た。(固形分の収率は原料の澱粉を100としたとき96%である。)

【0048】実施例-1で得られたデキストリン水溶液の性質を以下に説明する。

【0049】〔粘度(濃度)〕温度40℃で測定した結果、実施例-1で得られたデキストリン水溶液の粘度は、濃度10%では4cP、20%では6cP、30%では12cP、40%では40cPであった。

【0050】〔よう素反応〕実施例-1で得られたデキストリン水溶液をよう素澱粉反応に供した結果、淡い褐色であった。この結果から、本発明の操作により大分子量の成分は殆ど残っていないことが判る。

【0051】〔老化の試験〕実施例-1で得られた濃度

10

20

30

40

50

30%のデキストリン水溶液を温度4℃で貯蔵し、該水溶液の光の透過率を測定した結果99.2%であり、5日目毎に、30日目まで測定した結果、光透過率は低下せず、99.2%であった。この結果から、本発明により得られたデキストリンは保存期間中に極めて老化しにくいという優れた性質を備えていることが判る。

【0052】[糖組成(ブドウ糖単位をGで示す)] G1が0.5%、G2が4.5%、G3が8.1%、G4以上が86.9%であった。

【0053】

【実施例-2】

【0054】澱粉の量を70g、水の量を930gとし、水酸化カルシウムを加えた後のpHを10.9とし、温度110℃で20分間とした他は実施例-1と同様に加熱した。

【0055】次に実施例-1と同様に中和し、酵素量を澱粉1gあたり10IUとし、温度94℃とした他は実施例-1と同様にしてDE=3まで酵素液化し、酵素失活、脱色、脱イオン、濃縮を行なってデキストリン水溶液を得た。

【0056】操作の中で、脱色後のろ過は容易であり、脱イオンの際にも操作が容易であり、何ら操作上の困難はなかった。

【0057】

【実施例-3】

【0058】澱粉の量を200g、水の量を800gとし、水酸化カルシウムを加えた後のpHを10.8とし、温度130℃で20分間とした他は実施例-1と同様に加熱した。

【0059】次に実施例-1と同様に中和し、酵素量を澱粉1gあたり15IUとし、温度95℃とした他は実施例-1と同様にしてDE=11まで酵素液化し、酵素失活、脱色、脱イオン、濃縮を行なってデキストリン水溶液を得た。

【0060】工程中のろ過工程、脱イオン工程共に通常の糖化品の処理と同様に操作することが可能であり、通常のデキストリン製造時のような高い粘度や粘質物による操作上の困難はなかった。

【0061】実施例-3で得られたデキストリン水溶液の性質を以下に説明する。

【0062】[粘度(濃度)] 温度40℃で測定した結果、実施例-3で得られたデキストリン水溶液の粘度は、濃度10%では3.5cp、20%では5cp、30%では10cp、40%では30cpであった。

【0063】[よう素反応] 実施例-3で得られたデキストリン水溶液をよう素澱粉反応に供した結果、淡い橙色であった。この結果から、本発明の操作により大分子量の成分は殆ど残っていないことが判る。

【0064】[老化の試験] 実施例-3で得られた濃度30%のデキストリン水溶液を温度4℃で貯蔵し、該水

溶液の光の透過率を測定した結果99.1%であり、5日目毎に、30日目まで測定した結果、光透過率は低下せず、99.0%であった。この結果から、本発明により得られたデキストリンは保存期間中に極めて老化しにくいという優れた性質を備えていることが判る。

【0065】[糖組成(ブドウ糖単位をGで示す)] G1が1.5%、G2が8.3%、G3が10.3%、G4以上が79.9%であった。

【0066】

10 【実施例-4】

【0067】水酸化カルシウムを加えた後のpHを10.3とし、温度130℃で20分間とした他は全て実施例-1と同様にしてデキストリン水溶液を得た。

【0068】工程中のろ過工程、脱イオン工程共に通常の糖化品の処理と同様に操作することが可能であり、通常のデキストリン製造時のような高い粘度や粘質物による操作上の困難はなかった。

【0069】得られたデキストリン水溶液を減圧下で更に濃縮し、乾燥した結果、白色粉末状のデキストリンを得た。

20

【0070】得られた粉末は甘味が殆ど無く、澱粉臭が無く、冷水に易溶で、溶解したときは無色澄明な水溶液となった。

【0071】

【比較例-1】

【0072】澱粉の量を320g、水の量を680gとした他は実施例-1と同様に水酸化カルシウムを添加して加熱したところ、粘度が極めて高いため混合不可能で攪拌しながらの加熱処理ができなかった。

30

【0073】

【比較例-2】

【0074】水酸化カルシウムを加えた後のpHを8.5とした他は実施例-1と同様に加熱処理し、中和した後、実施例-1と同様に酵素液化し、酵素を失活させて脱色工程を行なったところ、ろ過装置粘質物が付着してろ過することができなかった。

【0075】

【比較例-3】

【0076】水酸化カルシウムを加えた後の加熱温度を90℃とした他は実施例-1と同様に加熱処理し、中和した後、実施例-1と同様に酵素液化し、酵素を失活させて脱色工程を行なったところ、ろ過装置粘質物が付着してろ過することができなかった。

【0077】

【比較例-4】

【0078】市販の澱粉[日本食品化工(株)製、コーンスターチ]150gと水850gを混合して固形分濃度15%とし、pH6.2に調整後、基質1gあたり10IUの耐熱液化酵素[ノボ・インダストリー社製、ターマミル(登録商標)]を用い、温度105℃で約3分間加

50

熱し、次に液を65℃に冷却し、更に該耐熱液化酵素10IUを添加して30分間保持した後、酢酸を加えてpH3.8とし、DE15のデキストリンを得た。

【0079】比較例-4で得られた濃度30%のデキストリン水溶液を温度4℃で貯蔵し、該水溶液の光の透過率を測定した結果製造直後約98.4%であったが、5日目毎に、30日目まで測定した結果、第1日目には既に白い濁りが発生し、時間とともに光透過率は低下し続け、25日目には透過率が約15%となった。

【0080】

【発明の効果】

【0081】本発明を実施することにより得られる酵素液化液が低粘度でありデキストリン以外の成分が極めて分離しやすい形態で液中に残るので、従来のデキストリンの製造方法に比べ、ろ過、脱イオン等の製造操作の実施が極めて容易になり、また、酵素反応を過剰に実施した後に分画してデキストリンを得る方法に比べて原料あたりの製品回収率が格段に高く、経済的に有利なので、実施の容易な且つ経済的に有利なデキストリンの製造方法が提供される。